

АЗАНОВ РАМИЛЬ ЗИННАТУЛЛОВИЧ

**СИНТЕЗ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ
ПИРОЛИЗНЫХ C_5 -, C_9 -, C_{10} - ФРАКЦИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ В
ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ $AlCl_3$**

02.00.06 - Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань - 2003

Работа выполнена в Казанском государственном технологическом университете

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Ахмедьянова Раиса Ахтямовна

Официальные оппоненты доктор химических наук, профессор
Михеев Виталий Васильевич

кандидат химических наук
Софронова Ольга Владимировна

Ведущая организация: ИОФХ КНЦ РАН, г.Казань

Защита состоится 15 июня 2003 года в 11²⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 в Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, **ул.К.Маркса**, 68, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан 12 сентября 2003 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат технических наук, доцент



Н.А.Охотина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Актуальность темы. Нефтеполимерные смолы (НПС) являются особым классом низкомолекулярных синтетических смол, обладающих уникальными физико-химическими свойствами. Они находят широкое применение в различных отраслях промышленности, используются в качестве заменителей пищевых и других продуктов природного происхождения, например канифоли, а также дефицитных инден-кумароновых, фенолформальдегидных смол.

В качестве исходного сырья для синтеза НПС используют фракции, выделяемые из продуктов пиролиза жидкого, газообразного нефтяного сырья, некоторые продукты каталитического и термического крекинга. Могут также использоваться смеси индивидуальных непредельных углеводородов, а также побочные продукты, образующиеся при производстве мономеров, и не находящие квалифицированного применения.

Синтез НПС осуществляют полимеризацией исходного сырья. Получение НПС методом термической полимеризации требует проведения процесса при высоких температурах и давлениях, в результате получается продукт с неудовлетворительными свойствами. Ранее на кафедре ТСК КГТУ разработан метод иницированной полимеризации, позволяющий получать НПС с функциональными кислородсодержащими группами, обладающую удовлетворительным комплексом свойств. Однако, эта технология отличается низкой конверсией мономеров. За рубежом большинство НПС получают методом катионной полимеризации, достоинствами которой является проведение процесса при низких температурах и атмосферном давлении, высокая скорость процесса и более высокая конверсия мономеров. В тоже время огромное значение имеет подбор оптимальной каталитической системы, обеспечивающей достижение максимально возможной конверсии мономеров при низких расходах катализатора. Наибольшее распространение в процессах катионной полимеризации получили каталитические системы на основе $AlCl_3$. В последние годы перспективным направлением является создание каталитических систем, обладающих суперкислотными свойствами. В нашей стране до настоящего времени нет разработанных технологий синтеза НПС на кислотных каталитических системах.

Необходимость решения этих вопросов и определяет актуальность данной работы, целью которой является разработка технологичного экологически безопасного способа синтеза НПС на основе C_5 -, C_9 -, Сю- фракций пиролиза методом катионной полимеризации с использованием эффективной каталитической системы на основе $AlCl_3$.

Научная новизна. Исследованы закономерности промотирующего действия низших карбонильных соединений и спиртов в присутствии воды на активность каталитической системы на основе $AlCl_3$ в процессе катионной

полимеризации **пипериленовой** фракции. Установлено, что наиболее активной является каталитическая система $AlCl_3$: ацетон: **бутанол**: вода=1:0,45:0,45:0,1 (мол.).

Впервые на модельных соединениях изучены закономерности (со)полимеризации **олефиновых** и диеновых углеводородов, входящих в состав C_5 -, C_9 - фракций пиролиза, в присутствии разработанной каталитической системы, и рассчитаны константы **сополимеризации**, свидетельствующие о том, что активность мономеров увеличивается в ряду: изопрен > α -метилстирол (α -МС) > **пиперилен** > дициклопентадиен (ДЦПД).

Исследованы закономерности и подобраны оптимальные условия дезактивации каталитического комплекса с использованием оксида пропилена (ОП) и окисленного каучука СКБ.

Практическая значимость. Подобраны оптимальные условия и разработаны технологические основы синтеза НПС в присутствии каталитической системы: $AlCl_3$: ацетон: бутанол: вода, позволяющие при более низких концентрациях каталитической системы в мягких условиях с высокой степенью превращения исходных компонентов синтезировать продукт с требуемым комплексом свойств.

Разработана экологически безопасная технология дезактивации каталитического комплекса эпоксисоединениями, позволяющая исключить стадию удаления из НПС продуктов разложения **каталитического** комплекса, получить НПС с функциональными группами и снизить ее себестоимость. Показано, что синтезированная НПС не уступает, а по ряду показателей превосходит широко используемые в России НПС, получаемые термической и иницированной полимеризацией, и может найти применение как пленкообразующее, пластификатор в резинах и модификатор дорожных битумов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на VI Международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов «**Нефтехимия-2002**», г.Нижекамск, 2002г.; Региональном научно-практическом семинаре Российского фонда фундаментальных исследований «Пути коммерциализации фундаментальных исследований в области химии для отечественной промышленности», г.Казань, 2002 г.; Научной сессии КГТУ 2003 г.; III Кирпичниковских чтениях, г.Казань, 2003 г.

Публикации. По результатам работы опубликовано 6 работ, в том числе 2 статьи в центральной и региональной печати, получено положительное решение по заявке на патент.

Работа выполнена при поддержке Гранта АН РТ №7-7.5-116 по направлению «Фундаментальные основы химии и разработка новых высоких технологий» на 2002-2004 гг.



Структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и изложена на 112 стр., включающих 21 таблицу, 28 рисунков и список литературы из 132 источников.

Автор выражает глубокую благодарность к.х.н. Попову Б.И. за совместно проведенные исследования и участие в обсуждении результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Эффективным и технологичным катализатором **катионной** полимеризации является хлорид алюминия в виде жидких комплексов с различными кислородсодержащими соединениями. В качестве растворителя комплексов используют ароматические углеводороды. Простота приготовления, хранения и дозирования таких каталитических систем при относительно невысокой цене реагентов делает их весьма доступными в промышленной практике. Такие каталитические системы легко распределяются в реакционной массе, что делает их более активными, чем сухой хлорид алюминия. Однако, для обеспечения высокой активности $AlCl_3$ необходимо использование **промотирующих** добавок.

Подбор компонентов каталитической системы в синтезе НПС

С целью обеспечения максимальной эффективности каталитических комплексов на основе $AlCl_3$ в процессах катионной полимеризации в качестве **промотирующих** добавок были использованы низшие карбонильные соединения в смеси со спиртами (ROH) проявляющие более высокий, чем большинство **сокатализаторов, промотирующий** эффект.

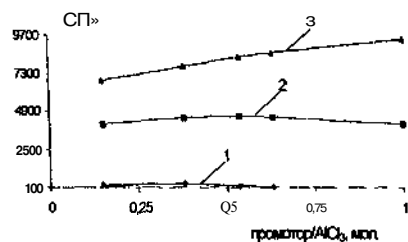
Активность комплексов характеризуется параметрами собственной специфической кислотности раствора, функциями которой являются константа скорости k_{ef} и степень полимеризации (СП) полимера, которые и были выбраны нами для оценки активности каталитической системы. В качестве модельной реакции использовали **катионную** полимеризацию технической пипериленовой фракции.

Как следует из данных табл.1 низшие карбонильные соединения (формальдегид, **ацетальдегид**, ацетон) значительно увеличивают активность каталитической системы. Наиболее приемлемым в технологическом плане является ацетон, так как он наиболее доступен, наименее токсичен и имеет низкую стоимость.

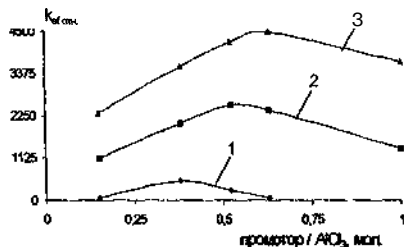
Таблица 1. Промотирующая активность кислородсодержащих соединений при олигомеризации пипериленовой фракции. $[AlCl_3]$: [кислородсодержащее соединение]: $[H_2O]=1:0,5:0,27$ (мол.).

Кислородсодержащее соединение	$СП_{отн}$
Хлорид уксусной кислоты	0,3
Изопропанол	0,4
Фенол	0,8
Ацетофенон	1,0
Ацетон	3,3
Ацетилацетон	13,3
Ацетальдегид	19,0
Формальдегид	25,2

При использовании в качестве промотора воды в соотношении вода/хлорид алюминия от 0,14 до 0,7 (рис. 1а и 1б, кривые 1), значения $СП_{отн}$ и k_{ef} изменяются незначительно. Введение в аквакомплекс $AlCl_3$ ацетона 0,5 - 0,7 моля на 1 моль $AlCl_3$ (рис. 1а и 1б, кривые 3) приводит к увеличению k_{ef} в 4000 раз, а $СП_{отн}$ в 100 раз. Наиболее эффективным является соотношение $H_2O:AlCl_3=0,14:1$ мол., дальнейшее увеличение соотношения $H_2O:AlCl_3$ до 0,25:1 мол. приводит к уменьшению влияния смеси ацетона и воды на кислотность каталитической системы (рис. 1а и 1б, кривые 2).



а



б

Рис.1 Влияние промотирующей добавки {вода (1) и смесь вода:ацетон (2, 3)} на $СП_{отн}$ (а) и $k_{эфотн}$ (б). $[H_2O]:[AlCl_3]$, мол.: 0,25 (2), 0,14 (3).

Исследование влияния мольного отношения спирт: карбонильное соединение на примере системы бутиловый спирт: ацетальдегид (рис.2) показало, что при увеличении мольного отношения бутанола к ацетальдегиду до 1,0, бутанол проявляет четко выраженный сопромотирующий эффект специфической кислотности. При этом данные табл. 2 свидетельствуют о том, что этот эффект примерно одинаков для всего гомологического ряда спиртов $C_1 - C_5$.

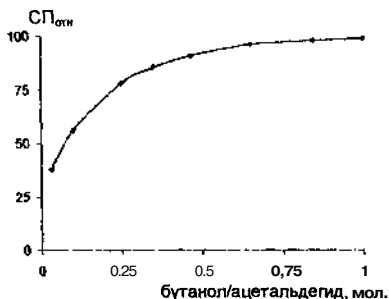


Рис.2 Влияние сопромотирующей смеси бутанола и ацетальдегида на СП_{отн} олигопиперилена. $[AlCl_3] = 5,2 \times 10^{-2}$ моль/л; $T = 50^\circ C$; $[H_2O]:[AlCl_3] = 0,1:1$ мол.

Таблица 2. Влияние природы спирта на СП_{отн} олигопиперилена

Спирт	СП _{отн}
Метанол	170
Этанол	175
Пропанол-2	180
Бутанол-1	180
2-метилбутанол-4	170
Гексанол-1	165
Фенилметанол	155
	1

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что наиболее эффективной в процессе синтеза олигомеров катионной полимеризацией является каталитическая система состава: $AlCl_3$: ацетон: бутанол: вода = 1:0,45:0,45:0,1 (мол.).

Исследование закономерностей (со)полимеризации модельных смесей непредельных углеводородов C_5 -, C_9 - пиролизных фракций

В синтезе НПС широко используются пиролизные C_5 -, C_9 - фракции углеводородов, представляющие собой сложные смеси олефиновых, диеновых и насыщенных углеводородов.

С целью установления закономерностей реакций (со)полимеризации, протекающих при синтезе НПС, и состава образующихся продуктов была изучена кинетика (со)полимеризации бинарных модельных смесей ненасыщенных углеводородов, входящих в состав используемых фракций: изопрен - пиперилен, пиперилен - дициклопентадиен, пиперилен - α - метилстирол, дициклопентадиен - α - метилстирол.

В смеси ДЦПД - α -МС более активным мономером является α -МС. Во всем исследованном интервале исходных соотношений этих сомономеров α -МС расходуется полностью, степень превращения его составляет 100% (табл.3), а начальная скорость расходования α -МС ($10,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с) почти в три раза выше начальной скорости расходования ДЦПД ($3,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с). При этом установлено, что наряду с сополимером в системе всегда присутствует гомополимер α -МС, выход которого достигает 6% от исходного α -МС. Состав сополимера и значения констант сополимеризации (табл.3) показывают, что образуется сополимер азеотропного состава.

При сополимеризации α -МС и пиперилена оба мономера обладают высокой реакционной способностью. За 15 мин их конверсия достигает 95-97%, при этом начальные скорости расходования пиперилена ($32,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с) и α -МС ($29 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с) близки, но степень превращения последнего более глубокая. Значения констант сополимеризации показывают (табл.3), что в сополимере преобладают звенья α -МС, а по значению произведения констант сополимеризации $r_1 \cdot r_2 = 0,93$ можно предположить статистическое распределение звеньев сомономеров в макромолекуле.

Исследования (со)полимеризации ДЦПД и пиперилена показало, что гомополимеризация обоих мономеров протекает с высокими степенями превращения (96,5 и 99,6% соответственно), в то время, как при сополимеризации этих мономеров степень превращения мономеров варьируется от 14 до 98,7% (табл.3). Реакция завершается практически за 30 мин., начальные скорости расходования мономеров отличаются друг от друга в 2,5 раза ($W_{0\text{ДЦПД}} = 4,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с и $W_{0\text{пип}} = 11,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с). Значения констант сополимеризации (табл.3) свидетельствуют о том, что более активным является пиперилен и рост цепи происходит в основном за счет присоединения «чужого» мономера.

Сополимеризация изопрена и пиперилена протекает с очень высокими скоростями ($104,4 \cdot 10^{-4}$ и $53,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с, соответственно) и за первые 5 мин. степень превращения составляет 97,5%. Значения констант сополимеризации говорят о том, что предпочтительно присоединение звеньев «чужого» мономера, а произведение констант сополимеризации ($r_1 \cdot r_2 = 0,46$) указывает на образование чередующегося сополимера.

В результате проведенных исследований можно констатировать, что по активности в процессе катионной полимеризации в присутствии каталитической системы состава: AlCl_3 :ацетон:бутанол: $\text{H}_2\text{O} = 1:0,45:0,45:0,1$ (мол.) мономеры можно расположить в ряд: изопрен > α -МС > пиперилен > ДЦПД. При этом все исследованные мономеры в большей или меньшей степени склонны к реакциям сополимеризации и следует ожидать, что НПС, полу-

чаемая катионной полимеризацией непредельных углеводородов, входящих в состав пиролизных фракций, представляет собой смесь сополимеров сложного состава и **гомополимеров** индивидуальных углеводородов.

Таблица 3. Показатели процесса (со)полимеризации модельных смесей мономеров

Соотноше- ние моно- меров в исходной смеси M₁:M₂, % мас.	Соотношение мономеров, % мол.				СТЕПЕНЬ ПРЕ- ВРАЩЕНИЯ, %		r ₁	r ₂
	в исходной смеси		в (со)полимере					
	[M ₁] ₀	[M ₂] ₀	[M ₁]	[M ₂]	M ₁	M ₂		
ДЦПД : а- МС								
100:0	100,0	-	100,0	-	96,5	-	0,0 5	0,93
70 30	68,33	31,67	50,06	49,94	39,1	100,0		
50:50	47,54	52,46	48,03	51,97	82,8	100,0		
30:70	26,97	73,03	46,62	53,38	82,4	100,0		
0:100	-	100,0	-	100,0	-	100,0		
а- МС : пиперилен								
100:0	100,0	-	100,0	-	100,0	-	1,35	0,69
70 30	57,15	42,85	55,40	44,20	100,0	100,0		
50 50	36,79	63,21	38,56	61,44	100,0	92,7		
30 70	19,78	80,22	22,89	77,11	57,9	48,1		
0:100	-	100,0	-	100,0	-	99,6		
ДЦПД : пиперилен								
100:0	100,0	-	100,0	-	96,5	-	0,57	0,89
70:30	54,66	45,34	42,43	57,57	34,1	55,9		
50 50	34,11	65,89	31,42	68,58	75,9	85,7		
30 70	17,70	82,30	2,47	97,53	14,1	98,7		
0:100	-	100,0	-	100,0	-	99,6		
Изопрен • пиперилен								
100:0	100,0	-	100,0	-	99,3	-	0,94	0,49
70 30	69,82	30,18	69,90	30,10	97,5	97,1		
50 50	50,0	50,0	50,38	49,62	100,0	98,5		
30 70	30,18	69,82	30,71	69,29	100,0	97,5		
0:100	-	100,0	-	100,0	-	99,6		

Синтез НПС на основе C_5 -, C_9 - и C_{10} - фракций жидких продуктов пиролиза

Особую практическую значимость имеет синтез НПС на основе реальных C_5 -, C_9 - и C_{10} - фракций жидких продуктов пиролиза, состав которых приведен в табл.4. Исследования показали (табл.5), что варьирование температуры,

Таблица 4. Состав пиролюных фракций углеводородов

Компонент	Содержание, % мас.
П и р о л и з н а я ф р а к ц и я С₉	
1. Стирол	21,2
2. а-Метилстирол	2,8
3. Винилтолуолы и ДЦПД	16,8
4. Инден	4,0
5. Аллилбензол	1,0
6. Транс-β-метилстирол	1,5
7. Гомологи ацетилена	0,8
8. Линейные олефины	3,4
9. Неидентифицированные углеводороды	1,8
10. Парафины и нафтены	10,9
11. Нафталин	2,3
12. Алкилбензолы	38,3
П и р о л и з н а я ф р а к ц и я С₅	
1. Углеводороды С ₄	1,0
2. Пентены	20,8
3. 1,3-Пентадиен	16,8
4. Изопентан	9,6
5. н-Пентан	10,9
6. Изопрен	12,4
7. Циклопентан	7,3
8. Циклопентен	3,0
9. Циклопентадиен	13,4
10. Углеводороды С ₆ и выше	4,5
П и р о л и з н а я ф р а к ц и я С₁₀	
1. Этилбензол	0,56
2. Ксилолы	2,34
3. Стирол	0,34
4. а-Метилстирол	0,12
5. ДЦПД	0,42
6. Инден	2,22
7. Алкилбензолы С ₉	9,24
8. Нафталин	8,46
9. α-, β-Метилнафталины	5,51
10. Дифенил	1,79
11. Этилнафталины	4,01
12. Аценафтен	2,93
13. Флуорен	3,68
14. Фенантрен	3,60
15. Антрацен	4,08
16. Неидентифицированные углеводороды	22,6
17. Твердый остаток	28,1

времени полимеризации и порядка введения каталитического комплекса позволяет управлять показателями процесса и свойствами полученной НПС.

При использовании С_д- фракции НПС с максимальным выходом 61 % на сырье (93 % на мономеры) и $T_{разм}=120^{\circ}\text{C}$ получается при непрерывной подаче катализатора, $T_p=25^{\circ}\text{C}$ и $\tau_p=20$ мин. (табл.5, оп.5). Использование в качестве сырья смеси С₅- и С₉- фракций позволяет снизить $T_{разм}$ НПС до 85°C и обеспечить ее выход 44,5 % на сырье (84 % на мономеры) при **трехстадийном** проведении процесса с дробной подачей каталитического комплекса (табл.5, оп. 9).

Таблица 5. Влияние условий синтеза на выход и характеристики НПС

№ опыта	[AlCl ₃], % на сырье	Т, мин, по стадиям			Т _р , °С, по стадиям			Выход, % на исходное сырье	Т _{разм.} , °С	Цвет, мг I ₂ /100 мл
		1	2	3	1	2	3			
С ₉ фракция										
1	0,5	180	-	-	60	-		26,7	63	100
2	0,7	20	-	-	20	-		21	117	20
3*	0,2	30			15			52	НО	60
4**	1,0	20		-	-9	-		69,6	125	60
5**	1,0	20		-	25			61	120	20
6	0,5	30	315	30	20	45	85	53	92	160
С ₅ и С ₉ фракции										
7*	1,5	5		-	20			41,9	77	80
8*	1,5	5	300	840	20	40	50	44,8	90	80
9*	0,7	20	420	240	20	45	75	44,5	85	60
10*	4,0	10	120	60	20	27	92	45,6	92	140
С ₁₀ фракция										
11	0,1	180		-	20	-		59,1	93	2500
12	0,5	180	-		15	-		53,5	95	2500
13	1,0	30	300	30	15	50	80	51,3	92	2500
14**	1,0	20		-	20			54,6	91	2500
15	1,0	20	-	-	20		-	53,1	95	2500

* - ввод каталитического комплекса в три приема

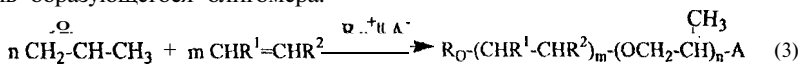
** - непрерывная подача каталитического комплекса в течение 15 мин.

При полимеризации С₁₀- фракции способ подачи каталитического комплекса, температурный режим и время реакции мало влияют на выход смолы. НПС с $T_{разм}=95^{\circ}\text{C}$ и выходом 53,5 % на сырье получается в **условиях** оп.12 табл.5: $[\text{AlCl}_3]=0,5\%$ мас. на сырье, $T=15^{\circ}\text{C}$ и $\tau_p=3$ ч.

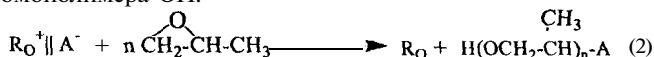
Дезактивация катализатора

Традиционно дезактивацию каталитических комплексов на основе AlCl_3 проводят воднощелочной обработкой продуктов реакции, при этом образуется большое количество сточных вод и требуется дальнейшая утилизация продуктов дезактивации. С целью упрощения технологии дезактивации катализатора и повышения экологической безопасности процесса синтеза НПС в качестве дезактивирующего агента был использован оксид пропилена (ОП).

Оксид пропилена наряду с имеющимися в системе остатками мономеров вступает в реакцию катионной **соолигомеризации** и встраивается в основную цепь образующегося олигомера.



Вероятно также участие ОП в переносе цепи катионной соолигомеризации непредельных углеводородов с образованием нерастворимого в углеводородах гомополимера ОП:



На показатели НПС, полученной с использованием в качестве дезактивирующего агента ОП, существенное влияние оказывает соотношение ОП: AlCl_3 , а также температура дезактивации.

С ростом мольного отношения ОП: AlCl_3 до 5 (рис.3) и температуры дезактивации (рис.4, кривая 2) увеличивается $T_{\text{разм}}$ НПС, что может быть связано с увеличением молекулярной массы НПС за счет вовлечения в реакцию ОП.

Повышение температуры дезактивации каталитического комплекса увеличивает также прозрачность получаемой НПС (рис.4, кривая 1).

Оптимальная прозрачность и $T_{\text{разм}}$ НПС достигается при температуре дезактивации **60-120°C**.

В процессе дезактивации каталитического комплекса ОП происходит снижение окраски полимеризата с 1500-2500 до 100 мг $\text{I}_2/100$ мл (по ИМШ) и менее, а кислотного числа до 2,5 мг $\text{KOH}/\text{г}$ и менее.

Это может быть связано с заменой **карбениевых** ионов непоглощающими в видимом участке спектра **оксикарбениевыми** ионами, возникающими благодаря протеканию катионной **блок-соолигомеризации** ОП с «живущими» углеводородными **макромолекулами**, а также с этерификацией кислоты Льюиса.

Замена традиционного дезактивирующего агента NaOH на ОП при температуре дезактивации 75°C сопровождается ростом выхода и молекулярной массы НПС, скорости высыхания ее **уайт-спиритного** раствора, твердости, адгезии и эластичности формирующейся пленки (табл.6). Введение в ОП аце-

тона и влаги в соотношении 10:2:1 (мол.), соответственно, приводит к небольшому увеличению молекулярной массы и температуры размягчения

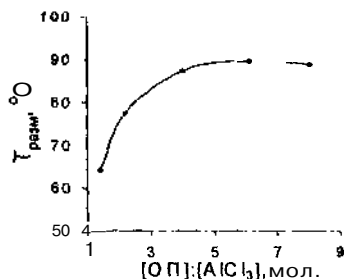


Рис.3 Зависимость $T_{разм}$ НПС от мольного соотношения ОП:AlCl₃. $T_{дезакт.}=75^{\circ}\text{C}$.

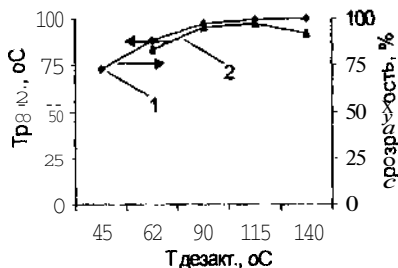


Рис.4 Зависимость прозрачности (1) и $T_{разм}$ (2) НПС от $T_{дезакт.}$ ОП:AlCl₃=5:1, мол.

(табл.6). Цвет 55 %-ого раствора уменьшается до 20 ед. по ИМШ, время высыхания - до 8 ч, а твердость пленки увеличивается до 0,4.

В качестве дезактивирующего агента был использован также окисленный каучук СКБ, содержащий различные кислородсодержащие группы, в том числе эпоксидные (0,6-1,5 %), гидроксильные (0,8-2 %), карбоксильные (10-13 %), технология получения которого разработана на кафедре ТСК КГТУ.

Таблица 6. Влияние природы дезактивирующего агента на свойства НПС Пироль-9

Показатели	Дезактивирующий агент			
	NaOH	ОП	ОП:ацетон: вода	Окислен- ный каучук СКБ
Цвет НПС, мг I ₂ / 100 мл	10	20	20	30
Кислотное число НПС	<0,1	<0,1	<0,1	2,5
Выход твердой смолы, % мас. на мономеры	81	93	98	93
Молекулярная масса M_n	720	1200	1350	1250
Время высыхания 55% раствора в уайт-спирите, ч	20	12	8	12
Твердость пленки, у.е.	0,21	0,27	0,4	0,3
Адгезия пленки к металлу, балл	3	1	1	1-2
Прочность на изгиб, мм	30	20	15	10
Прочность на удар, см	35	35-40	35-40	40-45

Введение 5-10 % мас. окисленного СКБ в полимеризат при температуре 60°C в течение 1 часа приводит к уменьшению цветности до 30 мг I₂/ 100 мл

по ИМШ, а также к увеличению прочности на изгиб и на удар (табл.6). Кроме того, водная вытяжка полимеризата после дезактивации показала полное отсутствие кислой реакции, что свидетельствует о полной дезактивации катализатора.

На основе полученных результатов была разработана технологическая схема синтеза НПС, включающая узлы приготовления каталитического комплекса, полимеризации, дезактивации реакционной массы ОП, дегазации и грануляции НПС.

Свойства и применение НПС

Характеристики НПС, названных Пироль приведены в табл. 7.

Таблица 7. Показатели НПС, полученных на различном сырье

Показатели НПС	Марка НПС Пироль		
	Пироль-9	Пироль-95	Пироль-10
Выход твердой смолы, % мас. на сырье	61	44,8	53,1
Цвет, мг У 100 мл (по ИМШ)	20	60	>2500
Температура размягчения, °С	120	85	95
Йодное число, г У 100 г	40	52	25
Молекулярная масса M_n	850	750	730

Сопоставление пленкообразующих свойств опытных образцов Пироль с промышленными НПС (табл.8) свидетельствует о возможности применения их в лакокрасочной промышленности. Введение в состав макромолекулы НПС функциональных кислородсодержащих групп путем окисления позволило улучшить адгезию и эластичность пленки.

Таблица 8. Пленкообразующие свойства НПС

Показатель	Опытные НПС			Промышлен- ная НПС
	Пироль-95		Пироль-9	
	немодифици- рованная	модифициро- ванная		Пиропласт-2
Цвет, мг I ₂ / 100 мл	60	60	20-100	200
Совместимость с раст. маслом	полная	полная	полная	полная
Температура размягчения, °С	75-90	75-90	85-120	85
Йодное число, г У 100 г	20-50	20-50	20-50	50
Молекулярная масса M _n	750	750	800-1200	600
Время высыхания до ст. 3, ч	10-15	10-15	10-20	20
Адгезия пленки, балл	3	1-2	1	4
Прочность при изгибе, мм	10-15	3	20	20
Прочность при ударе, кгС•см	35-40	40-45	30	25

Показано, что НПС **Пироль** может использоваться в качестве пластификатора резиновых смесей взамен НПС, получаемой термической полимеризацией на ОАО «**Нижекамскнефтехим**».

Модификация неокисленного дорожного битума **БНД-80/130** смолой **Пироль**, в количестве не более 5 % **мас.**, улучшает его морозостойкость на 15-22 % при соответствии температуры размягчения (51°C), **пенетрации** (106 ед.) и адгезии требованиям ГОСТ 22245-90.

ВЫВОДЫ

1. Выявлены закономерности **прототирующего** действия низших карбонильных соединений и спиртов в присутствии воды на активность каталитической системы на основе $AlCl_3$ в процессе катионной полимеризации пипериленовой фракции. Установлено, что наиболее активной является каталитическая система $AlCl_3$: ацетон: бутанол: вода $\approx 1:0,45:0,45:0,1$ (мол.).

2. Рассчитаны константы **сополимеризации** модельных смесей изопрен:пиперилен, ДЦПД:пиперилен, α -МС:пиперилен, ДЦПД: α -МС в присутствии каталитической системы $AlCl_3$: ацетон: вода: бутанол $\approx 1:0,45:0,1:0,45$ (мол.) и показано, что активность мономеров увеличивается в ряду: изопрен > α -МС > пиперилен > ДЦПД.

3. Подобраны оптимальные условия получения НПС из **пиролизных** фракций C_5 , C_9 , в присутствии каталитической системы $AlCl_3$: ацетон: вода: бутанол $\approx 1:0,45:0,1:0,45$ (мол.): **трехстадийный** процесс с дробной подачей катализатора, обеспечивающие выход НПС на мономеры 84% с $MM=750$, $T_{разм}=85^\circ C$, йодным числом ≈ 52 г $I_2/100$ г, **цветностью** ≈ 60 мг $I_2/100$ мл.

4. Выявлены оптимальные условия дезактивации каталитического комплекса оксидом пропилена - температура 70-120°C, молярное соотношение $OP:AlCl_3 \approx 5:1$, обеспечивающие получение НПС с удовлетворительным комплексом свойств.

Впервые показана возможность использования в качестве дезактивирующего агента окисленного каучука **СКБ**, содержащего эпоксидные группы в количестве 0,6-1,5 %.

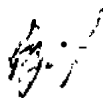
5. Разработана технологическая схема синтеза НПС, включающая стадии приготовления каталитического комплекса, полимеризации, дезактивации, дегазации и грануляции НПС, отличающаяся отсутствием стадии очистки НПС от продуктов разложения каталитического комплекса, сточных вод и отходов каталитического комплекса.

6. Показано, что синтезированная НПС может быть использована в качестве пленкообразующего, отличающегося более высокой адгезией пленки (1-2 б), прочностью пленки на удар (35-40) и изгиб (10-15), а также в качестве пластификатора резин и модификатора неокисленного дорожного битума.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах

1. Азанов Р.З., Попов Б.И., Лонцакова Т.И., Ахмедьянова Р.А., Лиакумович А.Г. Разработка процесса получения модифицированной нефтеполимерной смолы «Пироль» катионной полимеризацией // **Регион. научно-практ. семинар РФФИ Пути коммерциализации фундаментальных исследований в области химии для отечественной промышленности (Казань, 2002): Труды семинара.** Казань, КГТУ, 2002. - с.58-59.
2. Азанов Р.З., Ахмедьянова Р.А., Попов Б.И. Сокатализаторы в каталитических системах на основе $AlCl_3$ и их влияние на кислотность системы // VI Межд. конф по интенсификации нефтехимических процессов «**Нефтехимия-2002**» (Нижнекамск, 2002): **Матер. конф.** Нижнекамск, 2002. - с.113-116.
3. Азанов Р.З., Ахмедьянова Р.А., Попов Б.И. Закономерности катионной (со)полимеризации бинарных смесей непредельных углеводородов, содержащихся в пиролизных C_5 , C_9 фракциях // VI Межд. конф. по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-2002» (Нижнекамск, 2002): **Матер. конф.** Нижнекамск, 2002. - с.131-134.
4. Попов Б.И., Азанов Р.З. Дезактивация кислотного катализатора в катионных сополимерах виниловых и диеновых углеводородов окисью пропилена // VI Межд. конф. по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-2002» (Нижнекамск, 2002): **Матер. конф.** Нижнекамск, 2002. - с. 139-141.
5. Положительное решение по заявке на патент РФ № 2002113796/04. Способ получения нефтеполимерной смолы / Б.И.Попов, И.Г.Рутман, А.Г.Лиакумович, Р.З.Азанов - Заяв. 27.05.2002.
6. Азанов Р.З., Ахмедьянова Р.А., Попов Б.И. Промотирование каталитических систем на основе $AlCl_3$ в углеводородных растворах // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. - 2003. - № 2. - с.122-125.
7. Азанов Р.З., Попов Б.И., Лонцакова Т.И., Ахмедьянова Р.А., Лиакумович А.Г. Синтез нефтеполимерной смолы «Пироль» полимеризацией фракции пиролиза C_9 с применением гомогенных каталитических систем на основе хлорида алюминия / // Научно-метод. конф. «III Кирпичниковские чтения» (Казань, март, 2003): **Матер. конф.** Казань, 2003. - с.440-443.

Соискатель



Азанов Р.З.

Заказ № 333

Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ

420015 г.Казань, ул. К.Маркса, 68